

PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE COMPOSITION**Publication number:** JP60035069**Publication date:** 1985-02-22**Inventor:** YAMAMOTO TSUNEO; ISAYAMA KATSUHIKO;
YOSHIOKA SHIYUNICHI**Applicant:** KANEGAFUCHI CHEMICAL IND**Classification:****- international:** C08L57/02; C08G65/32; C08L71/00; C08L71/02;
C08L93/04; C09J171/00; C09J171/02; C08L57/00;
C08G65/00; C08L71/00; C08L93/00; C09J171/00;
(IPC1-7): C08L57/02; C08L71/02; C08L93/04; C09J3/16**- european:****Application number:** JP19840084846 19840426**Priority number(s):** JP19840084846 19840426**Report a data error here****Abstract of JP60035069**

PURPOSE: To provide a solventless pressure-sensitive adhesive compsn. which does not emit malodor, by blending a tackifying resin with a polyether contg. a hydrolyzable silicon atom-contg. group. **CONSTITUTION:** A pressure-sensitive adhesive compsn. is obtd. by blending 10- 100pts.wt. tackifying resin such as rosin or petroleum resin with 100pts.wt. polyether having an MW of 300-15,000, contg. at least one hydrolyzable silicon atom-contg. group of the formula (wherein R<2> is a 1-12C alkyl, aryl; X is hydride, halogen, alkoxy, amide, mercapto, etc.; a is 0.1-2) and having main chain composed of a repeating unit of formula -R-O- (wherein R is alkylene). Since no solvent is used, the compsn. does not smell bad and there is no danger of a fire. Further, the compsn. does not emit malodor which conventional solventless pressure-sensitive adhesive such as an acrylate ester copolymer emulsion emits. The tack of the compsn. can be exhibited by known methods wherein the compsn. is applied to a tape substrate and cured and the tape substrate is then wound up, or wherein the compsn. is directly applied to a protective material without using any substrates.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-35069

⑬ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和60年(1985)2月22日
C 09 J 3/16 7102-4J
// C 08 L 57/02 8319-4J
71/02
93/04 審査請求 有 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 粘着剤組成物

⑯ 特 願 昭59-84846

⑰ 出 願 昭53(1978)10月20日

⑱ 特 願 昭53-129799の分割

⑲ 発 明 者 山 本 恒 雄 神戸市北区君影町3丁目1番31-501

⑳ 発 明 者 諫 山 克 彦 神戸市垂水区本多町5-1, 162-304号

㉑ 発 明 者 吉 岡 俊 一 神戸市長田区西山町2丁目3の41

㉒ 出 願 人 鐘淵化学工業株式会社 大阪市北区中之島三丁目2番4号

㉓ 代 理 人 弁理士 浅野 真一

明 細 書

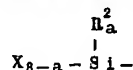
1. 発明の名称 粘着剤組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 少なくとも1つの加水分解性珪素基を含有し、主鎖が本質的に式 $-R^1-O-(R^1 \text{ は 2 価 の アルキレン基 })$ で示される化学的に結合された繰返し単位を有するものであつて、且つ分子量が300~15000であるポリエーテル100重量部に対して粘着付与樹脂が10~100重量部配合されていることを特徴とする粘着剤組成物。

(2) 加水分解性珪素基が珪素原子に結合したハイドライド基、ハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノキシ基及びメルカプト基より選ばれる少なくとも1種である特許請求の範囲第1項記載の粘着剤組成物。

(3) 加水分解性珪素基が、式



(式中、 R^1 はアルキル基及びアリアル基より選ばれる炭素数1~12の1価の炭化水素基、Xはハイドライド基、ハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基及びメルカプト基より選ばれる基、aは0、1又は2の整数)

で示される特許請求の範囲第1項記載の粘着剤組成物。

(4) X-がアルコキシ基である特許請求の範囲第8項記載の粘着剤組成物。

(5) 粘着付与樹脂がロジン類あるいは石油樹脂である特許請求の範囲第1項記載の粘着剤組成物。

3. 発明の詳細な説明

(発明の目的)

本発明は少なくとも1つの加水分解性珪素基を有するポリエーテルを用いた実質上無溶剤タイプの粘着剤組成物に関する。

(従来技術)

現在、粘着剤は一般に、布、紙、プラスチックフィルムなどに塗布した感圧テープ又はシートとして文具用、医療用、マスキング用、保護用などとして応用に使われている。従来より、感圧性粘着剤としては、天然ゴム・合成ゴムなどの溶剤型粘着剤が使われているが、有機溶剤を使用している為に、悪臭や火災の危険、労働安全衛生面及び公害上の問題などがあり、粘着テープ業界では無溶剤型粘着剤が強く要望されている。一方、無溶剤型粘着剤として近年、アクリル酸エステル共重合体エマルジョンが、水系であること、耐老化性耐着色性などが合成ゴム系などより優れていること等から使用されているが、アクリル酸臭という特有の悪臭を有しており、十分満足できるものとなっていない。

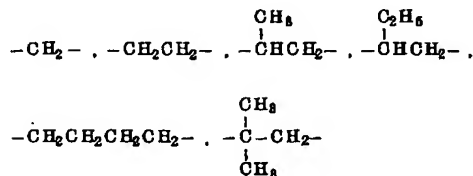
本発明者らは以上のような問題を解決すべく鋭意研究を行なつた結果、末端に少なくとも1つの加水分解性珪素基を有するポリエーテルを用いる事により、悪臭を有しない無溶剤型の粘着剤組成物を得ることが出来ることを見出し、本発明に

(3)

アルコキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基及びメルカプト基より選ばれる基、 a は0, 1又は2の整数)

で表わされる基が任意に使用しうる。ポリエーテル中の、この加水分解性珪素基の位置は主鎖中及び／又は末端中に存在することができるが、製造上は本質的に末端中に導入することが好ましい。

使用するポリエーテルの主鎖は、本質的に式
 $-R^1-O-$ (ここで、 R^1 は2個の有機基であるが、その大部分が炭素数1~4の炭化水素基であるとき最も有効である) に示される化学的に結合された繰り返し単位を有するものである。 R^1 は具体的には



などが挙げられる。1種類だけでもよいし2種類以上の繰り返し単位よりなるポリエーテルが有効

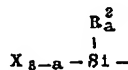
(5)

到達した。

(発明の構成)

即ち、本発明は少なくとも1つの加水分解性珪素基を含有し、主鎖が本質的に式 $-R-O-$ (R は2個のアルキレン基) で示される化学的に結合された繰り返し単位を有するものであつて、且つ分子量が300~15000であるポリエーテル100重量部に対して粘着付与樹脂が10~100重量部配合されていることを特徴とする粘着剤組成物を要旨とする。

本発明でいう少なくとも1つの加水分解性珪素基を含有するポリエーテルは、加水分解性珪素基を分子末端又は側鎖中に少なくとも1個は含有することが必要である。該加水分解性珪素基としては、一般式



(式中、 R^2 はアルキル基及びアリール基より選ばれる炭素数1~12の1個の炭化水素基、 X はハイドライド基、ハロゲン基、アルコキシ基、アシ

(4)

に使用される。特に $-CHCH_2-$ が好ましい。ポ
 $\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}$

リエーテルの分子量は300~15000のものが有効に使用されうる。この重合体の性状は、本質的に悪臭を有しない液体であつて、水の存在下で硬化し、非流動体となるものである。

本発明に使用される粘着付与樹脂としては、ロジン類または石油樹脂から選ばれる粘着付与樹脂を用いることができる。ロジン類としてロジン、ロジンエステル、水添ロジンエステルがあげられ、石油樹脂としては0.5留分と言われるナフサの熱分解生成物中に含まれる留分を主原料に重合したもの等があげられる。これらの粘着付与樹脂の使用量は、ポリエーテル100重量部に対して10~100重量部、更に好ましくは20~90重量部がよい。10重量部より少ないと粘着剤としてのタック、粘着力が不充分であり、また100重量部より多いとポリエーテルの硬化の進行が遅れ易くなり、被粘体へ糊が残る原因になるからである。

(6)

本発明において使用される添加物としては、シラノール縮合触媒、充填剤、可塑剤、顔料、老化防止剤、紫外線吸収剤等があげられる。

非流動性の粘着剤組成物を得る為には、好ましくは、シラノール縮合触媒を使用する。シラノール縮合触媒としては、アルキルチタン酸塩有機珪素チタン酸塩；オクチル酸錫、ジブチル錫ラウレート及びジブチル錫マレート、ジブチル錫フタレートなどの如きカルボン酸の金属塩；ジブチルアミン-2-エチルヘキソエートなどの如きアミン塩；並びに他の酸性触媒及び塩基性触媒など公知のシラノール縮合触媒が有効に使用される。これらは単独又は2種以上の併用で使用する。

又、増量及び改質の目的などから、充填剤を添加する事ができる。充填剤としては、フニウムシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸、カーボンブラック、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレータルク、酸化チタン、ペントナイト、有機ペントナイト、酸化第2鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華、シラスパル

(7)

で任意に使用できる。

その他、顔料、老化防止剤、紫外線吸収剤を添加する事ができる。

以上の粘着剤組成物は作業性などの点から粘度は好ましくは10~80000ポイズ、更に好ましくは50~50000ポイズの範囲が望ましい。この粘着剤組成物は本質的に無溶剤型であるが、更に粘度調節の目的などから溶剤を併用することも可能である。

この粘着剤組成物は公知の方法により例えばテープ基剤に塗布したのち硬化させ巻き取る方式や又基剤を使用せずに直接保護体に塗布する方式でその粘着性を発揮する事ができる。

(実施例及び効果)

以下具体的に実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらによつて限定されるものではない。

参考例1

平均分子量3200であるポリオキシプロピレングリコール(全末端基中アリルエーテル基が15%、プロベニルエーテル基3%、ヒドロキシ

ン、水酸化アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、石棉、ガラス繊維など通常使われている充填剤があげられる。これらは1種又は2種以上の混合物の形で作業性及び粘着性能をそこなわない範囲で使用する事が好ましい。

更に、粘度調節などの目的で可塑剤を添加する事ができる。可塑剤としては、例えば、ジオクチルマレート、ジブチルマレート、ブチルベンジルマレートなどの如きフタル酸エステル類；アジピン酸ジオクチル、コハク酸イソデシル、セバシン酸ジブチルなどの如き脂肪族2塩基酸エステル類；ジエチレングリコールベンゾエート、ペンタエリスリトールエステルなどの如きグリコールエステル類；オレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチルなどの如き脂肪族エステル類；リン酸トリクレジル、リン酸トリオクチル、リン酸オクチルジフェニルなどの如きリン酸エステル類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジルなどの如きエポキシ可塑剤類；塩素化パラフィンなどの可塑剤を単独又は2種以上の混合物の形

(8)

ル基82%である)320gを窒素置換された1ℓの攪拌機付き耐圧反応容器にとる。続いて、粉末苛性ソーダ(純度98%)を40.8g加えた後、60℃に昇温する。この後、プロモクロロメタン7.76gを加えて60℃で10時間反応を行なう。続いて、反応系の温度を50℃に下げアリルクロライドを9.2g加え、50℃で10時間反応を行なう。反応終了後、内容物をビーカーに取り出し、1000gのノルマルヘキサンで希釈し、50gのケイ酸アルミニウムで常温1時間攪拌下で処理する。その後、濾過してケーキはノルマルヘキサンで数回洗浄する。濾液から揮発物を蒸留により除去することにより平均分子量8000のプロピレンオキシド重合体が800g得られる。該重合体の末端基としてはアリルエーテル基90%、プロベニルエーテル基8%、ヒドロキシ基2%である。

500mgの攪拌機付き耐圧反応容器に、得られたポリマーを8.4gとる。塩化白金酸の触媒溶液($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 2gをイソプロパノール

(9)

00

2.0 mg 及びテトラヒドロフラン 7.8 mg に溶かした溶液) 0.05 mg、メチルジメトキシシラン 1.6 g を加え、100℃で8時間反応させた後、揮発分を除去すると末端基の70%が

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}- \end{array}$$

基であるアルキレンオキシド重合体を得られる。

参考例 2

メチルジメトキシシランの使用量を 1.3 g とした他は参考例 1 と同様に反応させ、末端基の 55

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}- \end{array}$$

基のアルキレンオキシド重合体を得た。

参考例 3

メチルジメトキシシランを用いるかわりにトリエトキシシランを 2.7 g 用いた他は参考例 1 と同様に反応させ、末端基の 75% が

$$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$$

基であるアルキレンオキシド重合体を得た。

実施例 1

100 重量部に水添ロジンエステル樹脂(軟化点 100℃、酸価 18 KOH 当量/g) を 60 重量部加え均一に混合した。以下、実施例 1 と同様にして粘着テープを得た。この粘着テープについて実施例 1 と同様な測定を行なったところ第 1 表に示す結果を得た。

比較例 1

実施例 1 において、ロジンエステル樹脂を 120 重量部用いた以外は実施例 1 と同様にして粘着テープを作成したが、粘着剤層は剥離力が乏しく、被着体のステンレス板に貼り合せた後、剥離するとステンレス板表面に糊残りが生じた。

第 1 表

	粘 着 力 (g/10mm)	ころがりタック%
実施例 1	450	82
“ 2	240	25
“ 3	360	82
比較例 1	糊残りが生じ測定不能	—

特 許 出 願 人 鐘淵化学工業株式会社
代理人 弁理士 浅 野 真 一

参考例 1 で得られたアルキレンオキシド重合体 100 重量部にロジンエステル樹脂(軟化点 95℃、酸価 14 KOH 当量/g) を 90 重量部を加え均一に混合した。これにジブチル錫フタレート を 2.0 重量部添加混合して粘着性組成物を得た。裏面をパラフィン処理したクラフト紙に、この組成物を 0.06 mm の厚さに塗布後、50℃で 12 時間硬化させ粘着テープを作成し、JIS-Z-1523 に準じてステンレス板に対する粘着力及びタック値を測定した。その結果を第 1 表に示す。

実施例 2

参考例 2 で得られたアルキレンオキシド重合体 100 重量部に C6 系石油樹脂(軟化点 100℃) を 20 重量部用いた以外は実施例 1 と同様にして粘着テープを得た。この粘着テープについて実施例 1 と同様な測定を行なったところ第 1 表に示す結果を得た。

実施例 3

参考例 3 で得られたアルキレンオキシド重合体